

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
15. November 2001 (15.11.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 01/85337 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>:  
27/198, C01G 31/00, C07C 51/265

**B01J 23/68**,

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/04842

(22) Internationales Anmeldedatum:  
30. April 2001 (30.04.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
100 22 103.3 8. Mai 2000 (08.05.2000) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(72) Erfinder; und

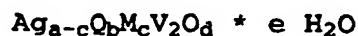
(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **HEIDEMANN**, Thomas [DE/DE]; Hinter den Gärten 9, 69469 Weinheim (DE). **HIBST**, Hartmut [DE/DE]; Branichstr. 23, 69198 Schriesheim (DE). **BAUER**, Stefan [DE/DE]; Deichstr. 34, 67069 Ludwigshafen (DE). **DIETRICH**, Ulf [DE/DE]; Kappelstr. 31, 67269 Grünstadt (DE). **BECKENHAUPT**, Vera [DE/DE]; Pappelallee 44, 68167 Mannheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(54) Title: MULTI-METAL OXIDE CONTAINING SILVER, VANADIUM AND ONE OR SEVERAL ELEMENTS OF THE PHOSPHOROUS GROUP AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: SILBER, VANADIUM UND EIN ODER MEHRERE ELEMENTE DER PHOSPHORGRUPPE ENTHALTENDES MULTIMETALLOXID UND DESSEN VERWENDUNG



(I)

(57) Abstract: The invention relates to a multi-metal oxide, comprising essentially a compound of general formula (I), where  $a = 0.3$ – $1.9$ , Q = an element chosen from the group P, As, Sb and/or Bi,  $b = 0.001$ – $0.3$ , M = a metal chosen from the group Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni and/or Mo,  $c = 0$ – $0.5$ , with the proviso that  $(a-c) \geq 0.1$ , d = a number determined by the valency and number of elements other than oxygen in formula (I) and  $e = 0$ – $20$ . The invention further relates to pre-catalysts and catalysts for the partial oxidation of aromatic hydrocarbons produced from the above.

(57) Zusammenfassung: Multimetalloxid, bestehend im Wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel (I):  $\text{Ag}_{a-c}\text{Q}_b\text{M}_c\text{V}_2\text{O}_d * e \text{ H}_2\text{O}$ , a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat, Q für ein Element ausgewählt aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi steht, b einen Wert von 0,001 bis 0,3 hat, M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist, c einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Massgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist, d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel (I) bestimmt, bedeutet und e einen Wert von 0 bis 20 hat, daraus hergestellte Präkatalysatoren und Katalysatoren für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

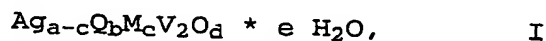
WO 01/85337 A1

Silber, Vanadium und ein oder mehrere Elemente der Phosphorgruppe enthaltendes Multimetalloxid und dessen Verwendung

## 5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Multimetalloxid, bestehend im Wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel I

10



a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,

15 Q für ein Element ausgewählt aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi steht,

b einen Wert von 0,001 bis 0,3 hat,

20 M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,

c einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, dass (a-c) ≥ 25 0,1 ist,

d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und

30

e einen Wert von 0 bis 20 hat,

Bekanntermaßen wird eine Vielzahl von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden technisch durch die katalytische  
 35 Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt. Dabei werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzaldehyd, Benzoesäure, Maleinsäure-  
 40 anhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Dazu wird im Allgemeinen ein Gemisch aus einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, beispielsweise Luft und das zu oxidierende Ausgangsmaterial durch  
 45 einen Vielzahl in einem Reaktor angeordneter Rohre geleitet, in denen sich eine Schüttung mindestens eines Katalysators befindet.

Zur Temperaturregelung sind die Rohre von einem Wärmeträgermedium, beispielsweise einer Salzschnmelze, umgeben. Trotz dieser Thermostatisierung kann es in der Katalysatorschüttung zur Ausbildung sogenannter "Heiße Flecken" ("hot spots") kommen, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese "hot spots" geben Anlaß zu Nebenreaktionen wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials oder sie führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte, beispielsweise zur Bildung von Phthalid oder Benzoesäure bei der Herstellung von Phthalsäureanhydrid (PSA) aus o-Xylol.

Zur Abschwächung dieses "hot spots" wurde in der Technik dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei in der Regel der weniger aktive Katalysator so im Festbett angeordnet ist, daß das Reaktionsgasgemisch mit ihm als erstes in Kontakt kommt, d.h. er liegt in der Schüttung zum Gaseintritt hin, wohingegen der aktivere Katalysator zum Gasaustritt aus der Katalysatorschüttung hin gelegen ist (DE-A 25 46 268, EP-A 286 448, DE-A 29 48 163, EP-A 163 231, US-A 4 665 200).

Die WO-A 99/61433 beschreibt eine Variante unter Einsatz von mehreren Katalysatoren, bei der die Aktivität der Katalysatoren von der Gaseintrittseite bis zur Gasaustrittseite quasi kontinuierlich zunimmt. Die unterschiedlich aktiven Katalysatoren in der Katalysatorschüttung können bei der gleichen Temperatur dem Reaktionsgas ausgesetzt werden. Es können die beiden Schichten aus unterschiedlich aktiven Katalysatoren aber auch auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert mit dem Reaktionsgas in Kontakt gebracht werden (DE-A 28 30 765). Nach EP-A 163 231 können mehrere der genannten Maßnahmen zur Einstellung der beschriebenen Aktivitätsstrukturierung gleichzeitig angewendet werden.

Um Verunreinigungen im Endprodukt mit störenden, farbgebenden Komponenten wie Phthalid bzw. Naphthochinon zu minimieren und so ein PSA guter Qualität zu erhalten und um Verunreinigungen des Abgases durch Rest-Xylol bzw. Rest-Naphthalin zu vermeiden, wird die Reaktion unter Vollumsatz (d.h. > 99,9 % Umsatz bezüglich des eingesetzten Eduktes) gefahren (K. Towae et al. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry Vol. A20, 1992, 181). Eine umfassende Schilderung des Standes der Technik zur selektiven o-Xylol-Oxidation sowie bezüglich des Verfahrens und der Katalysatorherstellung wird in WO-A 98/37967 sowie von K. Towae et al., siehe oben, gegeben.

In EP-A 256 352 wird eine besondere Verfahrensvariante zur Herstellung von PSA beschrieben, bei der zunächst o-Xylol in flüssiger Phase mit molekularem Sauerstoff an einem homogen gelösten Kobaltkatalysator zu Tolylsäure oxidiert wird. Die entstandene  
5 Tolylsäure wird anschließend in der Gasphase an einem herkömmlichen Heterogenkatalysator zu PSA weiteroxidiert.

- Als Katalysatoren haben sich für diese Oxidationsreaktionen sogenannte Schalenkatalysatoren bewährt, bei denen die katalytisch  
10 aktive Masse schalenförmig auf einem im Allgemeinen unter den Reaktionsbedingungen inerten, nicht-porösen Trägermaterial wie Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat (Steatit), Zirkoniumsilikat oder Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien aufgebracht ist. Als katalytisch aktiver  
15 Bestandteil der katalytisch aktiven Masse dieser Schalenkatalysatoren dient im Allgemeinen neben Titandioxid, in Form seiner Anatas-Modifikation, Vanadiumpentoxid.
- 20 Des Weiteren können in der katalytisch aktiven Masse derartiger Katalysatoren in geringen Mengen eine Vielzahl anderer oxidischer Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen. Als solche Promotoren  
25 seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Lithium-, Kalium-, Rubidium- und Cäsiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid,  
30 Antimonoxid, Ceroxid und Phosphorpentoxid genannt. Als die Aktivität vermindender und die Selektivität erhöhender Promotor wirken z.B. die Alkalimetalloxide, wohingegen oxidische Phosphorverbindungen, insbesondere Phosphorpentoxid, die Aktivität des Katalysators erhöhen, aber dessen Selektivität vermindern.  
35
- EP-A 447 267 betrifft einen herkömmlichen  $\text{V}_2\text{O}_5$ - $\text{TiO}_2$  (Anatas) -Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid, der neben anderen Dotierungskomponenten noch geringe Mengen an Silber enthalten kann.  
40
- Obwohl die Verfahren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere die Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu PSA, seit Jahrzehnten intensiv beforscht werden, besteht nach  
45 wie vor ein Bedarf an verbesserten Katalysatoren für diesen Zweck.

Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen mit einem atomaren Ag : V-Verhältnis  $< 1$  sind als Silber-Vanadiumoxid-Bronzen bekannt. Bei diesen handelt es sich um im Allgemeinen halbleitende oder metallisch leitfähige, oxidische Festkörper, die bevorzugt in Schicht- oder Tunnelstrukturen kristallisieren, wobei das Vanadium im  $[V_2O_5]_\infty$ -Wirtsgitter teilweise reduziert zu V(IV) vorliegt.  $\alpha$ - $Ag_xV_2O_5$ -Bronzen mit  $x < 0,01$  weisen eine orthorhombische Kristallstruktur auf. Sie enthalten anreduzierte  $[V_2O_5]_\infty$ -Schichten parallel zur Netzebene (001), die aus kanten- und eckenverknüpften  $VO_5$ -Pyramiden bestehen. Die Ag-Kationen sind zwischen den anreduzierten  $[V_2O_5]_\infty$ -Schichten eingelagert. Im Falle der  $\beta$ - $Ag_xV_2O_5$ -Bronzen mit  $x = 0,3-0,4$  liegen Tunnelstrukturen vor. Das zugrunde liegende  $\beta$ - $[V_2O_5]_\infty$ -Wirtsgitter ist unter Ausbildung großer Kanäle aus hochverzernten  $VO_6$ -Oktaedern und verzerrt trigonalbipyramidalen  $VO_5$ -Einheiten aufgebaut. Die Ag-Kationen sind in den Kanälen des  $\beta$ - $[V_2O_5]_\infty$ -Wirtsgitters eingelagert. Dagegen enthält die idealisierte Struktur der Vanadiumbronze  $\delta$ - $Ag_xV_2O_5$  ( $x = 0,6-0,9$ ) Schichten aus kantenverknüpften  $VO_6$ -Oktaedern, zwischen die die Ag-Kationen eingelagert sind.

20

Weitere Angaben zur Zusammensetzung und Kristallstruktur der oxidischen Bronzen sind beschrieben in A.F. Wells, Structural Inorganic Chemistry, Fifth Edition, Clarendon Press, Oxford, 1984, S. 621-625 und in C.N.R. Rao, B. Raveau, Transition Metal Oxides, VCH Publishers, Inc., New York, 1995, Seiten 176-179. Spezielle Angaben zur Darstellung und Struktur der  $Ag_xV_2O_5$ -Bronzen finden sich in "Gmelin Handbuch der anorganischen Chemie", 8. Auflage, Silber, Teil B4, System-Nummer 61, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New-York, 1974, S. 274-277.

30

Aus EP-A 856 490 ist ein spezielles Silber-Vanadium-Oxid und dessen Verwendung als Kathodenmaterial in elektrochemischen Zellen bekannt, das in einer Festkörperreaktion zwischen Silberoxid und einem Vanadiumoxid, wie  $V_2O_5$  oder  $V_6O_{13}$ , bei Temperaturen von 500 bis 520°C erzeugt wird.

35

Auch die Verwendung von Silber-Vanadiumoxid-Bronzen als Oxidationskatalysator ist bekannt. So beschreiben Y.I. Andreikov, A.A. Lyapkin und V.L. Volkov in Neftekhimiya 17, 559 (1977) die Verwendung von  $Ag-V_2O_5$ -Bronzen mit einem Molverhältnis Ag :  $V_2O_5$  von 0,8:1 zur Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd/Benzoesäure, wobei die Selektivität zu Wertprodukten mit zunehmendem Umsatz abnimmt. Diese Katalysatoren werden durch Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien Silber oder Silbernitrat und  $V_2O_5$  bei 750°C erhalten, wodurch ein 3-phasiges Gemisch entsteht, das aufgrund seiner Herstellungsweise eine geringe BET-Oberfläche hat. Zusätzlich können diese Katalysatoren Kupfer enthalten. In der

40

45

- RU-PS 2 088 567 werden von Y.I. Andreikov et.al. Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bronzen vorstehender Zusammensetzung auf verschiedenen Trägermaterialien zur Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure eingesetzt. Nach den Angaben der Beispiele wird der höchste Umsatz bei Verwendung eines Katalysators erzielt, der die Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bronze schalenförmig auf einem Siliciumnitrid-Trägermaterial aufgebracht enthält. Dabei beträgt der Toluolumsatz zu Benzaldehyd und Benzoesäure bei 420°C insgesamt weniger als 15 %. Diese Katalysatoren arbeiten folglich nicht wirtschaftlich.
- 10 Ferner beschreiben E.I. Andreikov und V. Volkov in Kinet. Katal. 22, 963 (1981) sowie 22, 1207 (1981) die selektive Oxidation von o-Xylol oder Naphthalin unter Verwendung von Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Bronzen mit einem Molverhältnis Ag : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von (0 - 1) : 1, wobei ein Maximum
- 15 bezüglich Aktivität/Selektivität im Bereich von (0,5 - 0,86) : 1 auftritt. Auch bei dieser Reaktion nimmt die Wertproduktselektivität mit zunehmendem Umsatz ab. Die in diesen Publikationen beschriebenen Katalysatoren werden ebenfalls durch Zusammenschmelzen der Ausgangsmaterialien erhalten.
- 20 Weiterhin ist aus JP-A 46-42883 (1971) die Oxidation von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid unter Verwendung Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-haltiger Katalysatoren mit einem Molverhältnis Ag : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von (0,01 - 1) : 1 unter Zusatz von Tl in einem Molverhältnis Tl:V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> von (0,01 -
- 25 1) : 1 bekannt. Mit diesem System werden zwar hohe Umsätze erreicht, die Wertproduktselektivität und Ausbeute sind aber unbefriedigend. Diese Katalysatoren werden durch Imprägnieren des Trägermaterials und anschließendes Trocknen und Calcinieren hergestellt.
- 30 JP-A 44-29045 (1969) beschreibt die Oxidation von Isobuten zu Methacrolein mittels Silbervanadat-Katalysatoren, wobei in diesen Katalysatoren das Molverhältnis Ag : V  $\geq$  1 ist.
- 35 Auch ist die partielle Gasphasenoxidation von Toluol mit Silber-Vanadiumoxid-Bronzen aus US-A 3 485 876, DE-A 12 94 951 und US-A 4 137 259 bekannt. Das Ag : V-Molverhältnis in diesen Katalysatoren liegt bei 1:1. Ebenso ist die partielle Gasphasenoxidation von Cyclopentadien an Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (mit einem V:Ag-Molver-
- 40 hältnis = 1:0,003) bekannt (K.-W. Jun et al., Appl. Catal. 63, 267-278 (1990)), wobei die Ag-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Katalysatoren nur V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und keine anderen identifizierbaren Festkörperphasen aufweisen. Die selektive Oxidation von nicht-cyclischen, ungesättigten Kohlenwasserstoffen, insbesondere die Oxidation von 1,3-Butadien zu
- 45 Furan, mit Hilfe von Silbervanadaten wird in DE-A 197 05 326 beschrieben.

In der älteren internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen WO-A 00/27753 werden Silber- und Vanadiumoxid enthaltende Multimetalloxide und deren Verwendung für die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen beschrieben.

5

Jedoch können die mit diesen Katalysatoren erreichten Selektivitäten und Ausbeuten noch nicht befriedigen.

Es bestand daher die Aufgabe, neue Katalysatoren und Ausgangsverbindungen zu deren Herstellung für Verfahren zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe sowie Verfahren zur Herstellung dieser Katalysatoren und Ausgangsverbindungen für diese Katalysatoren zur Verfügung zu stellen. Diese Katalysatoren sollten bezüglich Aktivität und Selektivität bei der Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere bei der Oxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid, und bei der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und/oder Benzoesäure verbesserte Eigenschaften verglichen mit den aus der älteren internationalen Patentanmeldung mit dem Aktenzeichen PCT/EP/99/08579 bekannten Katalysatoren aufweisen.

25

Dementsprechend wurden Multimetalloxide gefunden, bestehend im Wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel I



- a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,
- 30 Q für ein Element ausgewählt aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi steht,
- b einen Wert von 0,001 bis 0,3 hat,
- 35 M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,
- 40 c einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,
- d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
- 45

e einen Wert von 0 bis 20 hat,

Des Weiteren wurden Präkatalysatoren für die Herstellung oder Erzeugung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartial-oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas gefunden, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgebrachtten Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten insbesondere 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht oder Schichten, eines vorstehend genannten Multimetalloxids enthalten, sowie z.B. aus diesen Präkatalysatoren oder den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden erhältliche Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf aufgebrachtten, die katalytisch aktive Masse enthaltende Schicht oder Schichten, deren katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer oder mehrerer Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat.

Außerdem wurde ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen, insbesondere von o-Xylol oder Naphthalin oder Gemischen dieser Verbindungen oder von Toluol, in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse auf einem inerten Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat, in An- oder Abwesenheit mindestens eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatase enthält, verwendet, und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Schalenkatalysators, diesen in einer kombinierten Katalysatorschüttung mit dem Schalenkatalysator obenstehender Zusammensetzung im Oxidationsreaktor einsetzt.



Die Angabe der Röntgenbeugungsreflexe erfolgt in dieser Anmeldung in Form der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände  $d[\text{\AA}]$ , die sich aus dem gemessenen Beugungswinkel mittels der Bragg'schen Gleichung errechnen lassen.

In der Regel weist das vollständige Pulverröntgenbeugungsdiagramm des erfindungsgemäßen Multimetalloxids unter anderem die in Tabelle 1 aufgelisteten 17 Beugungsreflexe auf. Weniger intensive Beugungsreflexe des Pulverröntgendiagramms der erfindungsgemäßen Multimetalloxide der Formel I wurden in Tabelle 1 nicht berücksichtigt.

Tabelle 1:

15

	Beugungsreflex	$d [\text{\AA}]$
	1	$15,23 \pm 0,6$
	2	$12,16 \pm 0,4$
20	3	$10,68 \pm 0,3$
	4	$5,06 \pm 0,06$
	5	$4,37 \pm 0,04$
	6	$3,86 \pm 0,04$
25	7	$3,41 \pm 0,04$
	8	$3,09 \pm 0,04$
	9	$3,02 \pm 0,04$
	10	$2,58 \pm 0,04$
30	11	$2,48 \pm 0,04$
	12	$2,42 \pm 0,04$
	13	$2,36 \pm 0,04$
	14	$2,04 \pm 0,04$
35	15	$1,93 \pm 0,04$
	16	$1,80 \pm 0,04$
	17	$1,55 \pm 0,04$

In Abhängigkeit vom Kristallinitätsgrad und der Texturierung der erhaltenen Kristalle des erfindungsgemäßen Multimetalloxids kann es allerdings zu einer Abschwächung der Intensität der Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm kommen, die soweit gehen kann, daß einzelne intensitätsschwächere Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm nicht mehr detektierbar sind, ohne daß sich dies auf die Eigenschaften der aus dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid hergestellten Präkatalysatoren und Katalysatoren nachteilig auswirkt. Das Fehlen einzelner intensitätsschwächerer Beugungsreflexe im Pulverröntgendiagramm bei einem Multimetalloxid der che-

mischen Zusammensetzung gemäß Formel I bedeutet somit nicht, daß ein nicht-erfindungsgemäßes Multimetalloxid vorliegt, hingegen ist das Vorliegen sämtlicher 17 Beugungsreflexe im Pulverröntgen-  
 diagramm ein Indiz dafür, daß es sich dabei um ein erfindungs-  
 5 gemäßes Multimetalloxid besonders hoher Kristallinität handelt. Ein hoher Kristallinitätsgrad der erfindungsgemäßen Multimetall-  
 oxide kann sich vorteilhaft auf deren Verarbeitungseigenschaften bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und  
 Katalysatoren auswirken. Es versteht sich für den Fachmann von  
 10 selbst, daß Mischungen der erfindungsgemäßen Multimetalloxide mit  
 anderen kristallinen Verbindungen zusätzliche Beugungsreflexe  
 aufweisen. Solche Mischungen des Multimetalloxids mit anderen  
 kristallinen Verbindungen können gezielt durch Vermischen des  
 erfindungsgemäßen Multimetalloxids mit derartigen Verbindungen  
 15 hergestellt werden oder können bei der Präparation der  
 erfindungsgemäßen Multimetalloxide durch nicht vollständige Um-  
 setzung der Ausgangsmaterialien entstehen.

Die Beugungsreflexe 1 bis 17 gemäß Tabelle 1 haben im Allgemeinen  
 20 die in Tabelle 2 angegebenen ungefähren relativen Intensitäten  
 ( $I_{rel}$  [%]):

Tabelle 2

	Beugungsreflex	$I_{rel}$ [%]
25	1	16
	2	11
	3	18
	4	11
30	5	23
	6	16
	7	80
	8	61
35	9	100
	10	23
	11	24
	12	23
40	13	38
	14	26
	15	31
	16	43
45	17	36

Entsprechend den vorstehenden Ausführungen zur Intensität der Beugungsreflexe können die in Tabelle 2 angegebenen 17 Intensitätswerte in ihrer Relation zueinander schwanken.

- 5 Im Multimetalloxid der Formel I hat die Variable a vorzugsweise den Wert 0,5 bis 1,0 und besonders bevorzugt 0,6 bis 0,9, der Wert der Variablen b beträgt vorzugsweise 0,001 bis 0,1, und der Wert der Variablen c beträgt vorzugsweise 0 bis 0,3, insbesondere 0 bis 0,1, wobei die Maßgabe gilt, daß die Differenz (a-c) größer  
10 oder gleich 0,1 ist.

Die Zahl d bestimmt sich aus der Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente im Multimetalloxid der Formel I. Die Zahl e, die ein Maß für den Wassergehalt ist, beträgt  
15 vorzugsweise 0 bis 5.

Besonders bevorzugte Multimetalloxide der Formel I haben eine Zusammensetzung der Formel



worin a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, b einen Wert von 0,001 bis 0,1 hat, der Wert der Variablen d sich aus der Häufigkeit und Wertigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt und  
25 e einen Wert von 0 bis 5 hat.

Bei den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden handelt es sich um neue chemische Verbindungen.

- 30 Die neuen Multimetalloxide haben im Allgemeinen eine faserförmige Kristallmorphologie, wobei das mittlere Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge  $<0,6$ , bevorzugt  $<0,3$  und besonders bevorzugt  $<0,1$  beträgt, wobei dieses Verhältnis selbstverständlich immer  $>0$  ist. Die spezifische Oberfläche nach BET, gemessen  
35 gemäß DIN 66 131, die auf den "Recommendations 1984" der IUPAC International Union of Pure and Applied Chemistry (s. Pure & Appl. Chem. 57, 603 (1985)) basiert, beträgt in der Regel mehr als  $1 \text{ m}^2/\text{g}$ , bevorzugt 3 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , insbesondere 10 bis  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt 20 bis  $80 \text{ m}^2/\text{g}$ .

40 Als Metalle M können die Metalle Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo Bestandteile der erfindungsgemäßen Multimetalloxide sein, bevorzugt sind Na, K, Rb, Tl, Au und Cu.

45

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide wird im Allgemeinen eine Suspension von Vanadiumpentoxid ( $V_2O_5$ ) vorzugsweise in einem Lösungsmittel mit der Lösung einer Silberverbindung und Q, vorzugsweise der Lösung einer Verbindung von Q und gegebenenfalls vorzugsweise einer Lösung einer Verbindung der Metallkomponente M erhitzt. Als Lösungsmittel für diese Umsetzung können polare organische Lösungsmittel, wie Polyole, Polyether oder Amine, z.B. Pyridin, dienen, bevorzugt wird als Lösungsmittel Wasser verwendet. Als Silbersalz wird bevorzugt Silbernitrat verwendet, die Verwendung anderer löslicher Silbersalze, z.B. Silberacetat, Silberperchlorat oder Silberfluorid ist ebenfalls möglich.

Das oder die Elemente Q aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi können in elementarer Form oder als Oxide oder Hydroxide eingesetzt werden. Vorzugsweise werden sie jedoch in Form ihrer löslichen Verbindungen, vor allem ihrer organischen oder anorganischen wasserlöslichen Verbindungen eingesetzt. Besonders bevorzugt sind hierunter die anorganischen wasserlöslichen Verbindungen, vor allem die Alkali- und Ammoniumsalze und insbesondere die teilneutralisierten oder freien Säuren dieser Elemente wie Phosphorsäure, Arsenwasserstoffsäure, Antimonwasserstoffsäure, die Ammoniumhydrogenphosphat, -arsenate, -antimonate und -bismutate und die Alkalihydrogenphosphat, -arsenate, -antimonate und -bismutate. Ganz besonders bevorzugt verwendet man als Element Q gemäß Formel I Phosphor für sich allein, insbesondere in Form von Phosphorsäure, Phosphoriger Säure, Hypophosphoriger Säure, Ammoniumphosphat oder Phosphorsäureester und vor allem als Ammoniumdihydrogenphosphat.

Als Salze der Metallkomponente M werden in der Regel solche gewählt, die im verwendeten Lösungsmittel löslich sind. Wird Wasser als Lösungsmittel bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide verwendet, können beispielsweise die Perchlorate oder Carboxylate, insbesondere die Acetate, der Metallkomponente M eingesetzt werden. Bevorzugt werden die Nitrate der betreffenden Metallkomponente M verwendet.

Die Umsetzung des  $V_2O_5$  mit der Silberverbindung, Q oder einer Verbindung von Q und gegebenenfalls der Verbindung der Metallkomponente M kann im Allgemeinen bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden. In der Regel wird die Umsetzung bei Temperaturen von 20 bis 375°C, vorzugsweise bei 20 bis 100°C und besonders bevorzugt bei 60 bis 100°C vorgenommen. Liegt die Temperatur der Umsetzung oberhalb der Temperatur des Siedepunktes des verwendeten Lösungsmittels, wird die Umsetzung zweckmäßigerweise unter dem Eigendruck des Reaktionssystems in einem Druck-

gefäß ausgeführt. Vorzugsweise werden die Reaktionsbedingungen so gewählt, daß die Umsetzung bei Atmosphärendruck durchgeführt werden kann. Die Dauer dieser Umsetzung kann in Abhängigkeit von der Art der umgesetzten Ausgangsmaterialien und den angewandten

- 5 Temperaturbedingungen 10 Minuten bis 3 Tage betragen. Eine Verlängerung der Reaktionszeit der Umsetzung, beispielsweise auf 5 Tage und mehr, ist möglich. In der Regel wird die Umsetzung des  $V_2O_5$  mit der Silberverbindung, Q oder einer Verbindung von Q und gegebenenfalls der Verbindung der Metallkomponente M zum
- 10 erfindungsgemäßen Multimetalloxid während eines Zeitraums von 6 bis 24 Stunden durchgeführt.

- Bei der Umsetzung verändert sich die orangerote Farbe der  $V_2O_5$ -Suspension und es bildet sich die neue Verbindung in Form
- 15 einer dunkelbraunen Suspension.

- Je nach der gewünschten chemischen Zusammensetzung des Multimetalloxids der Formel I werden zu dessen Herstellung die sich aus a und c von Formel I ergebenden Mengen von  $V_2O_5$ , Silberver-
- 20 bindung, Q oder einer Verbindung von Q und gegebenenfalls der Verbindung der Metallkomponente M miteinander umgesetzt. So wird im Allgemeinen die Silberverbindung mit dem Vanadiumpentoxid in einem Mengenverhältnis umgesetzt, das einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 entspricht, ent-
- 25 sprechend einem Wert für a in Formel I von 0,3 bis 1,9 bzw. 0,5 bis 1,0. Besonders bevorzugt wird die Silberverbindung bezüglich des Vanadiumpentoxids in einer Menge zugesetzt, die einem Atomverhältnis Ag : V von 0,3 bis 0,45 entspricht, entsprechend einem Wert für a in Formel I von 0,6 bis 0,9. Die Verbindung des Ele-
- 30 ments Q wird im Allgemeinen in einer Menge von 0,001 - 0,3, vorzugsweise 0,001 - 0,1, bezogen auf  $V_2O_5$ , eingesetzt. Nach beendeter Umsetzung wird dabei das erfindungsgemäße Multimetalloxid mit faserförmiger Kristallmorphologie erhalten.

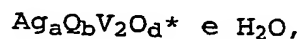
- 35 Das so gebildete erfindungsgemäße Multimetalloxid kann aus der Reaktionsmischung isoliert und bis zur weiteren Verwendung gelagert werden. Die Isolierung des Multimetalloxids kann z.B. durch Abfiltrieren der Suspension und Trocknen des erhaltenen Feststoffs erfolgen, wobei die Trocknung sowohl in herkömmlichen
- 40 Trocknern, aber auch z.B. in Gefriertrocknern durchgeführt werden kann. Besonders vorteilhaft wird die Trocknung der erhaltenen Multimetalloxid-Suspension mittels Sprühtrocknung durchgeführt. Es kann vorteilhaft sein, das bei der Umsetzung erhaltene Multimetalloxid vor dessen Trocknung salzfrei zu waschen. Die Sprüh-
- 45 trocknung wird im Allgemeinen unter Atmosphärendruck oder vermindertem Druck vorgenommen. Je nach angewandtem Druck und verwendetem Lösungsmittel bestimmt sich die Eingangstemperatur des Trock-

- nungsgases - im Allgemeinen wird als solches Luft verwendet, es können aber selbstverständlich auch andere Trocknungsgase wie Stickstoff oder Argon, benutzt werden. Die Eingangstemperatur des Trocknungsgases in den Sprühtrockner wird vorteilhaft so gewählt, daß die Ausgangstemperatur des durch Verdampfung des Lösungsmittels abgekühlten Trocknungsgases 200°C für einen längeren Zeitraum nicht übersteigt. In der Regel wird die Ausgangstemperatur des Trocknungsgases auf 50 bis 150°C, vorzugsweise 100 bis 140°C eingestellt. Falls eine Lagerung des Multimetalloxids nicht beabsichtigt ist, kann die erhaltene Multimetalloxid-Suspension auch ohne vorherige Isolierung und Trocknung des Multimetalloxids der weiteren Verwendung zugeführt werden, beispielsweise zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren durch Beschichtung.
- 15 Die erfindungsgemäßen Multimetalloxide werden als Vorläuferverbindung zur Herstellung der katalytisch aktiven Masse von Schalenkatalysatoren, wie sie zur Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas eingesetzt werden, verwendet.

Besonders vorteilhaft erweisen sich zu diesem Zweck Multimetalloxide gemäß Formel I, die eine faserförmige Kristallmorphologie mit einem mittleren Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge von kleiner 0,6, vorzugsweise von kleiner 0,3 und besonders bevorzugt von kleiner 0,1 haben, wobei dieses Verhältnis immer größer als 0 ist. Von diesen Multimetalloxiden faserförmiger Kristallmorphologie sind zu diesem Zweck wiederum solche bevorzugt, deren BET-Oberfläche 3 bis 250 m<sup>2</sup>/g, insbesondere 10 bis 250 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt 20 bis 80 m<sup>2</sup>/g beträgt.

Bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung werden zur Herstellung der genannten Schalenkatalysatoren besonders bevorzugt Multimetalloxide gemäß Formel I verwendet, in denen a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat und c, von technisch praktisch unvermeidbaren und technisch unwirksamen, durch die verwendeten Ausgangsmaterialien eingeschleppten Verunreinigungen abgesehen, gleich 0 ist, insbesondere solche der Formel

40



worin a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat, b einen Wert von 0,001 bis 0,1 hat, der Wert der Variablen d sich aus der Häufigkeit und Wertigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente bestimmt und e einen Wert von 0 bis 5 hat.

Auch wenn die erfindungsgemäßen Multimetalloxide vorzugsweise für die Herstellung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe eingesetzt werden, können sie auch als Vorläuferverbindung zur Herstellung herkömmlicher Trägerkatalysatoren oder von Vollkatalysatoren, also Katalysatoren die kein Trägermaterial enthalten, verwendet werden. Eine weitere Einsatzmöglichkeit für die erfindungsgemäßen Multimetalloxide besteht in deren Verwendung als Kathodenmaterial oder zur Herstellung von Kathodenmaterial für elektrochemische Zellen, beispielsweise Batterien.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zur partiellen Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden erfolgt zweckmäßigerweise über die Stufe eines sogenannten "Präkatalysators", der als solcher gelagert und gehandelt werden kann und aus dem der erfindungsgemäße Schalenkatalysator entweder durch thermische Behandlung hergestellt oder in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidationsreaktion erzeugt werden kann. Bei dem Präkatalysator handelt es sich somit um eine Vorstufe des fertigen Schalenkatalysators, der aus einem unter den Bedingungen der Präkatalysator- und Schalenkatalysator-Herstellung als auch unter den Bedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgebrachtten Schichten besteht, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten des Präkatalysators 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht oder Schichten, eines Multimetalloxids gemäß Formel I enthalten. Besonders bevorzugt besteht die schalenförmige Schicht oder Schichten vollständig aus einem Multimetalloxid gemäß Formel I. Enthält die katalytisch aktive Schicht oder Schichten außer dem Multimetalloxid gemäß Formel I noch weitere Komponenten, können dies z.B. Inertmaterialien des Standes der Technik, wie Siliciumcarbid oder Steatit, oder aber auch nicht-erfindungsgemäße Katalysatoren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis sein, wie sie z.B. eingangs bei der Schilderung des Standes der Technik erwähnt wurden.

Als inertes, nicht-poröses Trägermaterial für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbon-

- säuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz ( $\text{SiO}_2$ ), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Der Ausdruck "nicht-porös" ist dabei im Sinne von "bis auf technisch unwirksame Mengen an Poren nicht-porös" zu verstehen, da technisch unvermeidlich eine geringe Anzahl Poren im Trägermaterial, das idealerweise keine Poren enthalten sollte, vorhanden sein können.
- 10 Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Wie erwähnt, können die vorstehend genannten
- 20 Trägermaterialien in Pulverform auch der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zugemischt werden.

- Zur schalenförmigen Beschichtung des inerten Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid können im Prinzip bekannte Methoden des Standes der Technik angewandt werden. Beispielsweise kann die bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einer Silberverbindung, Q oder einer Verbindungen von Q und gegebenenfalls einer Verbindung der Metallkomponente M erhaltene
- 30 Suspension gemäß den Verfahren von DE-A 16 92 938 und DE-A 17 69 998 in einer beheizten Dragiertrommel bei erhöhter Temperatur auf den aus inertem Trägermaterial bestehenden Katalysatorträger aufgesprüht werden, bis die gewünschte Menge an Multimetalloxid, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präkatalysators erreicht ist.
- 35 Anstelle von Dragiertrommeln können analog zu DE-A 21 06 796 auch Wirbelbettbeschichter, wie sie in DE-A 12 80 756 beschrieben sind, zur schalenförmigen Aufbringung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids auf den Katalysatorträger eingesetzt werden. Anstelle der bei der Umsetzung des Vanadiumpentoxids mit einer
- 40 Silberverbindung, Q oder einer Verbindungen von Q und gegebenenfalls einer Verbindung der Metallkomponente M erhaltenen Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, kann, besonders bevorzugt, eine Aufschlammung des nach Isolierung und Trocknung erhaltenen Pulvers des erfindungsgemäßen Multimetalloxids
- 45 bei diesen Beschichtungsverfahren verwendet werden. Analog EP-A 744 214 können der Suspension des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, wie sie bei dessen Herstellung entsteht, oder einer Auf-



schlammung eines Pulvers des erfindungsgemäßen, getrockneten Multimetalloxids in Wasser, einem organischen Lösungsmittel, wie höheren Alkoholen, mehrwertigen Alkoholen, z.B. Ethylenglykol, 1,4-Butandiol oder Glycerin, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, 5 Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon oder cyclischen Harnstoffen, wie N,N'-Dimethylethylenharnstoff oder N,N'-Dimethylpropylenharnstoff, oder in Mischungen dieser organischen Lösungsmittel mit Wasser, organische Bindemittel, bevorzugt Copolymere, gelöst oder vorteilhaft in Form einer wäßrigen Dispersion zugesetzt werden, 10 wobei im Allgemeinen Bindemittelgehalte von 10 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlammung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids angewandt werden. Geeignete Bindemittel sind z.B. Vinylacetat/Vinyllaurat-, Vinylacetat/Acrylat-, Styrol/Acrylat-, Vinylacetat/Maleat- oder Vinylacetat/Ethylen-Copolymere. Werden als Bindemittel organische Copolymer-Polyester, z.B. auf Basis von Acrylat/Dicarbonsäureanhydrid/Alkanolamin, in einer Lösung in einem organischen Lösungsmittel der Aufschlammung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zugesetzt, kann analog zur Lehre der deutschen Patentanmeldung mit 20 dem Aktenzeichen P 198 23 262.4 der Gehalt an Bindemittel auf 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Suspension oder Aufschlammung, verringert werden.

Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden werden im Allgemeinen Beschichtungstemperaturen von 20 bis 500°C angewandt, wobei die Beschichtung in der Beschichtungsapparatur unter Atmosphärendruck oder unter reduziertem Druck erfolgen kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren wird die Beschichtung im Allgemeinen bei 30 0°C bis 200°C, vorzugsweise bei 20 bis 150°C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 100°C durchgeführt. Bei der Beschichtung des Katalysatorträgers mit einer feuchten Suspension der erfindungsgemäßen Multimetalloxide kann es zweckmäßig sein, höhere Beschichtungstemperaturen, z. B. Temperaturen von 200 bis 500°C, an 35 zuwenden. Bei den vorstehend genannten tieferen Temperaturen kann bei Verwendung eines polymeren Bindemittels bei der Beschichtung ein Teil des Bindemittels in der auf dem Katalysatorträger aufgetragenen Schicht verbleiben.

40 Bei einer späteren Umwandlung des Präkatalysators in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 200 bis 500°C entweicht das Bindemittel durch thermische Zersetzung und/oder Verbrennung aus der aufgetragenen Schicht. Die Umwandlung des Präkatalysators in einen 45 erfindungsgemäßen Schalenkatalysator kann auch durch thermische Behandlung bei Temperaturen über 500°C erfolgen, beispielsweise bei Temperaturen bis 650°C, vorzugsweise wird die thermische Be-

handlung bei Temperaturen von über 200 bis 500°C, insbesondere bei 300 bis 450°C durchgeführt.

Wie im Folgenden noch näher ausgeführt werden wird, können sich  
5 die erfindungsgemäßen Multimetalloxide oberhalb 200°C, insbesondere bei Temperaturen von mehr als 300°C unter Ausbildung von Silber-Vanadiumoxid-Bronzen zersetzen, die Bestandteile der katalytisch aktiven Masse der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren sind. Dementsprechend kann bei Beschichtungstemperaturen oberhalb  
10 von 200°C je nach den angewandten Bedingungen bereits ein Teil der auf den Katalysatorträger aufgetragenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen und/oder bezüglich ihrer Struktur kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen, die in die genannten  
15 Silber-Vanadiumoxid-Bronzen umgewandelt werden können, zersetzt werden. Diese Zersetzung geht in diesem Temperaturbereich allerdings sehr langsam vonstatten, so daß bei den im Bereich von oberhalb 200 bis 300°C beschichteten Katalysatorträgern die aufgebrachte Schicht im Wesentlichen aus dem erfindungsgemäßen Multimetall-  
20 metalloid besteht, wie durch eine röntgenstrukturanalytische Untersuchung einer Abriebprobe der aufgetragenen Schicht festgestellt werden kann. Bei Beschichtungstemperaturen von 300 bis 500°C läuft diese Zersetzung praktisch vollständig ab, so daß bei einer Beschichtung bei 300 bis 500°C der erfindungsgemäße Schalen-  
25 katalysator ohne Durchlaufen der Vorstufe des Präkatalysators erhalten werden kann. Wird die Beschichtung des Katalysatorträgers mit den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden im Temperaturbereich von oberhalb 200 bis 300°C vorgenommen, enthält die aufgetragene Schicht in der Regel und abhängig von der Art des verwendeten  
30 Multimetalloxids und der zur Durchführung der Beschichtung benötigten Zeit unterschiedliche Mengen sowohl des erfindungsgemäßen Multimetalloxids als auch der durch dessen teilweise Zersetzung entstandenen Silber-Vanadiumoxid-Bronzen und/oder bezüglich ihrer Struktur kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadium-  
35 xid-Verbindungen.

Prinzipiell kann jede der vorstehend geschilderten Beschichtungsmethoden zur Herstellung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bzw. der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren angewandt werden.  
40 Besonders vorteilhafte Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren werden jedoch erhalten, wenn die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren unter Berücksichtigung der vorstehenden Erläuterungen in Analogie zu den Katalysatorherstellverfahren von EP-A 714 700 und WO-A 98/37967 durch Beschichten des inerten Katalysatorträgers  
45 mit einem, vorzugsweise sprühgetrockneten, Pulver des erfindungsgemäßen Multimetalloxids, besonders bevorzugt mit einem Multimetall-  
metalloxid mit den vorstehend genannten vorteilhaften Eigenschaften

ten hinsichtlich seiner BET-Oberfläche, Kristallmorphologie und chemischen Zusammensetzung, bei 0 bis 200°C, vorzugsweise 20 bis 150°C, insbesondere bei Raumtemperatur bis 100°C, gegebenenfalls unter Zusatz eines der genannten Bindemittel, hergestellt werden.

5

Abriebproben dieser erfindungsgemäß aus dem Multimetalloxid gemäß Formel I hergestellten Präkatalysatoren weisen in ihrem Röntgenbeugungsdiagramm Beugungsreflexe u.a. bei den Netzebenenabständen d auf, wie sie vorstehend für die erfindungsgemäßen Multimetall-  
10 oxide in Tabelle 1 angegeben worden sind.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden bevorzugt aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren hergestellt oder aus diesen Präkatalysatoren im Reaktor für die Oxidation der aromati-  
15 schen Kohlenwasserstoffe in situ erzeugt.

Bei der thermischen Behandlung der erfindungsgemäßen Präkatalysatoren bei Temperaturen von über 200 bis 650°C, vorzugsweise bei über 250°C bis 500°C, insbesondere bei 300 bis 450°C, die einer  
20 Temperung entspricht, werden diese in die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden umgewandelt. Dabei zersetzen sich das oder gegebenenfalls die im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen  
25 Multimetalloxide am Ende zu bereits bekannten und charakterisierten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen (s. Bull. Soc. Chim. France, 3817, 1967). Dies kann durch Röntgenbeugungsdiagramme von Abriebproben der katalytisch aktiven Schicht der durch die genannte thermische Behandlung des Präkatalysators erhaltenen, erfindungs-  
30 gemäßen Schalenkatalysatoren festgestellt werden. Diese Umwandlung der im Präkatalysator enthaltenen erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu bekannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen findet insbesondere auch in situ im Reaktor zur Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren  
35 und/oder Carbonsäureanhydriden, beispielsweise im Reaktor zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin, bei den dabei im Allgemeinen angewandten Temperaturen von 300 bis 450°C statt, wenn man anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators einen erfindungsgemäßen Präkatalysator bei  
40 dieser Umsetzung einsetzt. Bis zum Ende der Umwandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxids zu den bekannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen ist dabei in der Regel ein steter Anstieg der Selektivität des Schalenkatalysators zu beobachten. Die dabei entstehenden Silber-Vanadiumoxid-Bronzen sind somit ein kataly-  
45 tisch aktiver Bestandteil der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators.

- Die thermische Umwandlung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zu Silber-Vanadiumoxid-Bronzen verläuft über eine Reihe von Reduktions- und Oxidationsreaktionen, die im Einzelnen noch nicht verstanden sind. Es wurde festgestellt, daß abhängig von der Zusammensetzung der Atmosphäre, in der diese Umwandlung vorgenommen wird, an Sauerstoff, Inertgasen oder reduzierenden Gasen, und von der angewandten Temperatur, sowie weiterhin abhängig davon, ob der Präkatalysator ein organisches Bindemittel enthält oder nicht, als auch von der Art und Menge dieses Bindemittels, bei der thermischen Behandlung des Präkatalysators oder bei der Beschichtung des Trägermaterials bei erhöhter Temperatur aus den erfindungsgemäßen Multimetalloxiden zunächst andere Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen als die vorgenannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen entstehen können, deren kristallographische Struktur nicht aufgeklärt ist, die sich aber unter den Bedingungen des Verfahrens zur Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden im Reaktor in die genannten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit den genannten Eigenschaften umwandeln, wie aus den Röntgenbeugungsdiagrammen von Abriebproben ausgebauter Katalysatoren festgestellt werden kann. Nach den vorliegenden Erkenntnissen ist dieser Vorgang reversibel, d.h. die in der katalytisch aktiven Masse des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators enthaltene Silber-Vanadiumoxid-Bronze, kann z.B. nach dessen Ausbau aus dem Reaktor unter oxidierenden Bedingungen in eine andere Silber-Vanadiumoxid-Verbindung überführt werden, die nach erneutem Einbau des Katalysators in den Reaktor wieder zur betreffenden Silber-Vanadiumoxid-Bronze reduziert wird.
- Für die Herstellung des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators durch die Beschichtung eines inerten, nicht-porösen Katalysatorträgers mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid bei Temperaturen von über 200 bis 500°C oder durch die thermische Behandlung des erfindungsgemäßen Präkatalysators bei oberhalb 200 bis 650°C bedeutet dies, daß die Erzeugung der die Silber-Vanadiumoxid-Bronze enthaltenden katalytisch-aktiven Masse in einer oder mehreren Stufen erfolgen kann. Die einstufige Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators wird vorzugsweise durch die Behandlung des erfindungsgemäßen Präkatalysators unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden in situ im Oxidationsreaktor durchgeführt. Die einstufige Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren kann aber auch außerhalb des Oxidationsreaktors erfolgen, z. B. bei der Beschichtung des Trägermaterials mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid bei

Temperaturen von oberhalb 200 bis 500°C oder einer separaten thermischen Behandlung bei oberhalb 200 bis 650°C des bei Temperaturen von 0 bis 200°C mit dem Multimetalloxid beschichteten Präkatalysators, wobei die obengenannten Einflußgrößen, wie die Zusammensetzung der Gasatmosphäre, An- oder Abwesenheit eines Bindemittels sowie Art und Menge des Bindemittels, zu berücksichtigen sind. Bei einer solchen Vorgehensweise werden zweckmäßigerweise im Einzelfall die optimalen Bedingungen für die Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators in einem Vorversuch ermittelt.

Für die mehrstufige Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze in der katalytisch aktiven Schicht der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren stehen eine Reihe von Vorgehensweisen zur Verfügung. Es kann z.B. ein bei Temperaturen von 0 bis 200°C mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid beschichteter Präkatalysator unter für die Erzeugung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze nicht optimierten Bedingungen einer thermischen Behandlung bei oberhalb 200 bis 650°C unterworfen werden, so daß sich aus dem Multimetalloxid die vorgenannten, bezüglich ihrer kristallographischen Struktur nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen bilden, die anschließend, d.h. in einer zweiten Stufe, im Oxidationsreaktor für die Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden in situ unter den Bedingungen dieser Oxidation in die gewünschten, katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen umgewandelt werden. Es kann auch z. B. der Katalysatorträger unter für die Bildung der Silber-Vanadiumoxid-Bronze nicht optimierten Bedingungen bei Temperaturen von oberhalb 200 bis 500°C mit dem erfindungsgemäßen Multimetalloxid beschichtet werden, so daß beim Beschichtungsvorgang aus dem Multimetalloxid nicht näher definierbare Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen entstehen, und der so beschichtete Träger, gegebenenfalls nach einer weiteren thermischen Behandlung bei oberhalb 200 bis 650°C im Oxidationsreaktor zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden unter den Bedingungen dieser Oxidation in situ in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator umgewandelt wird.

Eine andere Möglichkeit zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Schalenkatalysators besteht in der thermischen Behandlung des erfindungsgemäßen Multimetalloxidpulvers bei Temperaturen von oberhalb 200 bis 650°C und der Beschichtung des inerten, nicht-porösen Katalysatorträgers, gegebenenfalls unter Zusatz eines Bindemittels, mit der hierbei gegebenenfalls erhaltenen Silber-Vanadiumoxid-Bronze oder den hierbei gegebenenfalls erhaltenen,

vorgenannten kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen. Im Falle der Beschichtung des Katalysatorträgers mit der erhaltenen Silber-Vanadiumoxid-Bronze entsteht hierbei ein erfindungsgemäßer Schalenkatalysator; im Falle der Beschichtung des Katalysatorträgers mit den gegebenenfalls erhaltenen, vorgenannten kristallographisch nicht aufgeklärten Silber-Vanadiumoxid-Verbindungen wird der beschichtete Katalysatorträger vorzugsweise unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden in situ im Oxidationsreaktor in einen erfindungsgemäßen Schalenkatalysator umgewandelt.

Besonders bevorzugt werden die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren allerdings aus den erfindungsgemäßen Präkatalysatoren einstufig oder gegebenenfalls, nach einer thermischen Behandlung im Zuge oder nach der Beschichtung des Katalysatorträgers, mehrstufig, insbesondere einstufig, jeweils in situ im Oxidationsreaktor unter den Bedingungen der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, erzeugt.

Die katalytisch aktive Schale des erfindungsgemäß hergestellten Schalenkatalysators enthält im Allgemeinen 30 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der katalytisch aktiven Schale, der so erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen, wobei das Silber und das Vanadium in der katalytisch aktiven Schale im Allgemeinen in einem Atomverhältnis Ag : V von 0,15 bis 0,95, vorzugsweise von 0,25 bis 0,5 und besonders bevorzugt von 0,3 bis 0,45 vorliegen. Besonders bevorzugt besteht die katalytisch aktive Schicht der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren vollständig aus den erfindungsgemäß erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen. Enthält die katalytisch aktive Schicht oder Schichten außer den erfindungsgemäß erzeugten Silber-Vanadiumoxid-Bronzen noch weitere Komponenten, können dies z.B. Inertmaterialien des Standes der Technik, wie Siliciumcarbid oder Steatit, sein oder aber auch nicht-erfindungsgemäße Katalysatorverbindungen zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden z.B. auf Vanadiumpentoxid/Anatas-Basis, wie sie eingangs beispielhaft bei der Schilderung des Standes der Technik erwähnt wurden. Die Schichtdicke der die katalytisch aktiven Bestandteile enthaltenden Katalysatorschale beträgt im Allgemeinen 10 bis 250 µm. Dies gilt auch, falls die Katalysatorschale aus mehreren, nacheinander aufgetragenen Schichten besteht.

Überraschenderweise haben die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren gegenüber Katalysatoren des Standes der Technik auf Silber-Vanadiumoxid-Basis (z.B. E.I. Andreikov; V. Volkov; Kinet. Katal. 22, 963 (1981) und Kinet. Katal. 22, 1207 (1981)) trotz  
5 ähnlicher Röntgenbeugungsdiagramme verbesserte Eigenschaften bei der Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden. Dies ist vermutlich auf die im Vergleich zu dem genannten Stand der Technik höhere BET-Oberfläche der erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren zurück-  
10 zuführen, die im Allgemeinen 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g vorzugsweise 2 bis 40 m<sup>2</sup>/g und besonders bevorzugt 3 bis 20 m<sup>2</sup>/g beträgt und somit um ein Vielfaches höher ist, als nach dem Stand der Technik erzielbar. Offensichtlich führt die Verwendung der erfindungsgemäßen Multimetalloxide zur Herstellung des Schalenkatalysators,  
15 vorzugsweise über die Stufe des Präkatalysators, zu einer größeren BET-Oberfläche der daraus erzeugten katalytisch aktiven Silber-Vanadiumoxid-Bronzen.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren werden für die parti-  
20 elle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere zur Gasphasenpartialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oder von Toluol zu Benzoesäure und/oder Benzaldehyd, mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas  
25 verwendet. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können zu diesem Zweck alleine oder in Kombination mit anderen, unterschiedlich aktiven Katalysatoren, beispielsweise Katalysatoren des Standes der Technik auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis, eingesetzt werden, wobei die unterschiedlichen Katalysatoren im Allgemeinen in separa-  
30 ten Katalysatorschüttungen, die in einem oder mehreren Katalysatorfestbetten angeordnet sein können, im Reaktor angeordnet werden.

Die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren oder Präkatalysatoren  
35 werden hierzu in die Reaktionsrohre eines Röhrenreaktors gefüllt, die von außen, z.B. mittels einer Salzschieme, auf die Reaktionstemperatur thermostatisiert werden. Wird anstelle des erfindungsgemäßen Schalenkatalysators ein erfindungsgemäßer Präkatalysator eingesetzt, entsteht daraus unter den Temperatur-  
40 bedingungen der partiellen Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, insbesondere bei der Partialoxidation von o-Xylol und/oder Naphthalin zu PSA oder bei der Partialoxidation von Toluol zu Benzoesäure und Benzaldehyd, ein erfindungsgemäßer Schalen-  
45 katalysator. Über die so bereitete Katalysatorschüttung wird das Reaktionsgas bei Temperaturen von 100 bis 650°C und vorzugsweise 250 bis 480°C und bei einem Überdruck von im Allgemeinen 0,1 bis

2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im Allgemeinen 750 bis 5000 h<sup>-1</sup> geleitet.

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im Allgemeinen 5 durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Wasserdampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff 10 enthaltende Gas im Allgemeinen 1 bis 100 Vol.-%, vorzugsweise 2 bis 50 Vol.-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 Vol.-% Sauerstoff, 0 bis 30 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Vol.-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 0 bis 1 Vol.-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im 15 Allgemeinen mit 30 bis 300 g je Nm<sup>3</sup>, bevorzugt mit 70 bis 150 g je Nm<sup>3</sup> Gas des zu oxidierenden aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt. Besonders vorteilhaft wird als molekulare Sauerstoff enthaltendes Gas Luft verwendet

20 Vorteilhaft wird die Gasphasenpartialoxidation so durchgeführt, daß man zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen, der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisiert, wozu beispielsweise 25 Reaktoren mit getrennten Salzbadern, wie sie in DE-A 22 01 528 oder DE-A 28 30 765 beschrieben sind, eingesetzt werden können. Wird die Umsetzung in zwei Reaktionszonen durchgeführt, wie in DE-A 40 13 051 beschrieben, wird im Allgemeinen die zum Gas-eintritt des Reaktionsgases hin gelegene Reaktionszone, welche im 30 Allgemeinen 30 bis 80 Vol.-% des gesamten Katalysatorvolumens umfaßt, auf eine um 1 bis 20°C, vorzugsweise um 1 bis 10°C und insbesondere um 2 bis 8°C höhere Reaktionstemperatur als die zum Gasaustritt hin gelegene Reaktionszone thermostatisiert. Eine solche Arbeitsweise wird als Zwei- oder Mehrzonenstrukturierung des 35 aktors bezeichnet. Alternativ kann die Gasphasenoxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer einheitlichen Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens zur partiellen 40 Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, die sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin erweist, wird der aromatische Kohlenwasserstoff, z.B. o-Xylol, zunächst an einer Schüttung des 45 erfindungsgemäßen Schalenkatalysators unter Teilumsatz zu Phthalsäureanhydrid und anderen Oxidationsprodukten, wie o-Tolylaldehyd, o-Tolylcarbonsäure und Phthalid, umgesetzt. Das



resultierende Produktgemisch, das zusätzlich nicht umgesetztes o-Xylol enthält, kann dann weiterverarbeitet werden, indem, alternativ, entweder

- 5 a) das o-Xylol vom Phthalsäureanhydrid und den anderen obengenannten Oxidationsprodukten, die Intermediate auf dem Reaktionsweg von o-Xylol zu Phthalsäureanhydrid sind, abgetrennt und zurückgeführt wird und der Strom aus Phthalsäureanhydrid und Intermediaten einer oder mehreren weiteren Katalysatorschüttungen mit z. B. einem Schalenkatalysator auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis zugeführt wird, wo die Intermediate selektiv zu Phthalsäureanhydrid oxidiert werden; oder indem
- 10 b) das Produktgemisch ohne weitere Aufarbeitung, d.h. ohne o-Xylol-Abtrennung, über eine zweite oder gegebenenfalls über weitere Katalysatorschüttungen geleitet wird, wie sie gemäß Stand der Technik zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol verwendet werden können, z.B. Schalenkatalysatoren auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis als katalytisch-aktiven Bestandteilen. Dies kann unter Anwendung einer Zwei- oder Mehr-
- 20 zonenstrukturierung im selben Reaktor geschehen oder auch unter Anwendung eines Nachreaktors.

Durch diese Art der Reaktionsführung wird insgesamt eine deutlich

25 höhere Phthalsäureanhydrid-Ausbeute erzielt als mit Katalysatoren des Standes der Technik allein, da die erfindungsgemäßen Schalenkatalysatoren o-Xylol und/oder Naphthalin wesentlich selektiver zu Phthalsäureanhydrid bzw. den vorstehend genannten Intermediaten oxidieren können, als dies bei alleiniger Verwendung von

30 Katalysatorsystemen auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis gemäß Stand der Technik und mit den Multimetalloxid-Katalysatoren vom Ag-V-Typ ohne einen Anteil von P, As, Sb und/oder Bi möglich ist. Durch die vorstehend genannte Kombination von Katalysatorschüttungen mit dem erfindungsgemäßen Schalenkatalysator in der ersten

35 Reaktionszone und einer oder mehrerer aus Schalenkatalysatoren auf Vanadiumoxid/Anatas-Basis oder der Multimetalloxid-Katalysatoren vom Ag-V-Typ ohne einen Anteil von P, As, Sb und/oder Bi wird darüber hinaus der vollständige Umsatz des eingesetzten o-Xylols bei einer gleichzeitig hohen Selektivität für die Bildung

40 von Phthalsäureanhydrid mit einer hohen Produktqualität ermöglicht.

Auf analoge Weise kann bei der Oxidation von Toluol zu Benzaldehyd und/oder Benzoesäure verfahren werden. Benzaldehyd findet

45 beispielsweise als Aromastoff Verwendung

## Beispiele

## A Katalysatoren

5

## A.1 Erfindungsgemäße Katalysatoren

A.1.1  $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x\text{P}_{0,025}$ 

10 In 7 l vollentsalztes Wasser von 60°C wurden 90,95 g  $\text{V}_2\text{O}_5$   
 (= 0,5 Mol) unter Rühren zugegeben. In die erhaltene orange-far-  
 bene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wäßrige Lösung  
 von 62,0 g  $\text{AgNO}_3$  (= 0,365 Mol) in 1 l Wasser sowie eine wäßrige  
 Lösung von 1,45 g Ammoniumdihydrogenphosphat (= 0,012 mol) in 100  
 15 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurde die Temperatur der  
 erhaltenen Suspension innerhalb von 2 Stunden auf 90°C erhöht und  
 bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach  
 wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprüh-  
 getrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 381°C, Ausgangstemperatur  
 20 (Luft) = 105°C). Das so hergestellte  $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x\text{P}_{0,025}$ -Pulver wurde  
 wie folgt auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 700 g Steatit-  
 Kugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm wurden in einer Dragier-  
 trommel bei 20°C während 20 min mit 89,4 g des Pulvers unter Zu-  
 satz von 39 g eines 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Glycerin ent-  
 25 haltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das  
 Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt  
 an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach Wärme-  
 behandlung bei 400°C für 1/2 h 9,8 Gew.-%, bezogen auf das Gesamt-  
 gewicht des fertigen Katalysators.

30

A.1.2  $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x\text{P}_{0,05}$ 

Es wurde wie in Beispiel A.1.1 gearbeitet, jedoch mit dem Unter-  
 schied, daß 2,91 g Ammoniumdihydrogenphosphat (=0,025 mol) einge-  
 35 setzt und die Magnesiumsilikat-Kugeln mit 90,7 g des durch Sprüh-  
 trocknung erhaltenen Pulvers unter Zusatz von 38 g eines 70  
 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches be-  
 schichtet wurden.

40 A.2  $\text{Ag}_{0,73}\text{V}_2\text{O}_x$  (Vergleichskatalysator gemäß Beispiel 1 der äl-  
 teren deutschen Patentanmeldung 198 51 786.6)

In 7 l vollentsalztes Wasser von 60°C wurden 90,95 g  $\text{V}_2\text{O}_5$   
 (= 0,5 Mol) unter Rühren zugegeben. In die erhaltene orange-far-  
 45 bene Suspension wurde unter weiterem Rühren eine wäßrige Lösung  
 von 62,0 g  $\text{AgNO}_3$  (= 0,365 Mol) in 1 l Wasser zugegeben. Anschlie-  
 ßend wurde die Temperatur der erhaltenen Suspension innerhalb von

2 Stunden auf 90°C erhöht und bei dieser Temperatur die Mischung 24 Stunden gerührt. Danach wurde die erhaltene dunkelbraune Suspension abgekühlt und sprühgetrocknet (Eingangstemperatur (Luft) = 380°C, Ausgangstemperatur (Luft) = 105°C).

5

Das erhaltene Pulver hatte eine spezifische Oberfläche nach BET von 45,0 m<sup>2</sup>/g. Die chemische Analyse ergab ein Ag : V-Atomverhältnis von 0,38. Vom erhaltenen Pulver wurde ein Pulverröntgendiagramm mit Hilfe eines Diffraktometers D 5000 der Firma Siemens

10 unter Anwendung von Cu-K<sub>α</sub>-Strahlung (40 kV, 30 mA) aufgenommen. Das Diffraktometer war mit einem automatischen Primär- und Sekundärblendensystem sowie einem Sekundär-Monochromator und Szintillations-Detektor ausgestattet. Tabelle 1 zeigt das am erhaltenen Pulver im 2θ-Bereich von 5 bis 65° gemessene Pulver-  
15 röntgendiagramm, wiedergegeben in Gestalt der von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung unabhängigen Netzebenenabstände d [Å] sowie die zugehörigen, auf den intensitätstärksten Beugungsreflex bezogenen, relativen Intensitäten I<sub>rel</sub> [%] der verschiedenen Beugungsreflexe. Die relativen Intensitäten wurden aus  
20 den Peakhöhen der Beugungsreflexe ermittelt.

Tabelle 1:

	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]
25	15,23	16
	12,16	11
	10,68	18
	7,16	6
30	6,10	5
	5,24	5
	5,06	11
	4,37	23
	4,12	7
35	4,02	8
	3,86	16
	3,51	14
	3,41	80
40	3,26	13
	3,09	61
	3,02	100
	2,78	13
45	2,71	10
	2,58	23
	2,50	21

	d [Å]	I <sub>rel</sub> [%]
	2,48	24
	2,42	23
5	2,36	38
	2,30	17
	2,25	14
	2,10	13
10	2,04	26
	1,93	31
	1,85	13
	1,80	43
15	1,76	19
	1,70	18
	1,55	36
	1,53	33
20	1,49	17
	1,44	14

Das so hergestellte HNO<sub>3</sub>-haltige Ag<sub>0,73</sub>V<sub>2</sub>O<sub>x</sub>-Pulver wurde wie folgt auf Magnesiumsilikat-Kugeln aufgebracht: 700 g Steatit-Kugeln mit einem Durchmesser von 3-4 mm wurden in einer Dragiertrommel bei 25 20°C während 20 min mit 91,5 g des Pulvers unter Zusatz von 42 g eines 70 Gew.-% Wasser und 30 Gew.-% Glycerin enthaltenden Gemisches beschichtet und anschließend getrocknet. Das Gewicht der so aufgetragenen katalytisch aktiven Masse, bestimmt an einer Probe des erhaltenen Präkatalysators, betrug nach Wärmebehandlung bei 30 400°C für 1/2 h 9,9 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des fertigen Katalysators.

#### B Oxidationen

35 B.1 Herstellung von Phthalsäureanhydrid mit dem erfindungsgemäßen Katalysator gemäß Beispiel A.1.1 und dem Vergleichskatalysator gemäß Beispiel A.2

In ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 15 mm wurden jeweils 135 g des Katalysators gemäß Beispiel A.1.1 bzw. 40 des Katalysators gemäß Beispiel A.2 eingefüllt. Das Eisenrohr war zur Temperaturregelung von einer Salzsäuremelze umgeben. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 360 Nm<sup>3</sup>-Luft mit Beladungen an 98,5 gew.-%igem o-Xylol von 60-65 g o-Xylol/Nm<sup>3</sup> Luft 45 geleitet. In der nachstehenden Tabelle 2 sind die erhaltenen Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 2

Katalysator	Salzbadtemperatur (°C)	Umsatz (%)	CO <sub>x</sub> -Selektivität <sup>1)</sup> (%)*	C <sub>8</sub> -Selektivität <sup>2)</sup> (%)*
Katalysator gemäß Beispiel A.1.1	345	44,5	10,4	87,8
	350	66,2	12,5	86,3
	355	72,7	13,6	83,1
Vergleichskatalysator gemäß Beispiel A.2	360	45,2	10,5	87,8
	370	62,3	14,1	79,3
	380	75,6	19,5	76,1

- \* Die Restselektivität zu 100 % betrifft weitere Nebenprodukte wie Maleinsäureanhydrid, Citraconsäureanhydrid und Benzoesäure
- 1) "CO<sub>x</sub>-Selektivität" entspricht dem Anteil des zu Verbrennungsprodukten (CO, CO<sub>2</sub>) umgesetzten o-Xylols
- 2) "C<sub>8</sub>-Selektivität" entspricht dem Anteil des zu Wertprodukt Phthalsäureanhydrid und den Zwischenprodukten o-Tolylaldehyd, o-Tolylsäure und Phthalid umgesetzten o-Xylol

B.2 Herstellung von Benzoesäure/Benzaldehyd mit den  
erfindungsgemäßen Katalysator gemäß Beispiel A.1.1 und  
A.1.2 und dem Vergleichskatalysator gemäß Beispiel A.2

5

In ein 80 cm langes Eisenrohr mit einer lichten Weite von 15 mm  
wurden jeweils 125 g der Katalysatoren gemäß den Beispielen  
A.1.1, A.1.2 und A.2 eingefüllt. Das Eisenrohr war zur  
Temperaturregelung von einer Salzschnmelze umgeben. Durch das Rohr  
10 wurde stündlich von oben nach unten ein Gasgemisch, bestehend aus  
360 Nl-Luft und 30-50 Nl-Wasserdampf mit Beladungen an  
99,5 gew.-%igem Toluol von 40-50 g Toluol/Nm<sup>3</sup>-Luft, geleitet. Ta-  
belle 3 faßt die erhaltenen Ergebnisse zusammen.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 3

Katalysator	Salzbadtemperatur (°C)	Umsatz (%)	CO <sub>x</sub> -Selektivität <sup>1)</sup> (%) *	C <sub>7</sub> -Selektivität <sup>2)</sup> (%) *
Katalysator gemäß Beispiel A.1.1	330 340 350	36,8 44,5 57	15,5 16,6 19,7	81,4 78,8 72,1
Katalysator gemäß Beispiel A.1.2	330 335 340	47,8 57 69,1	16,9 18,5 24,4	78,5 74,3 66,4
Vergleichskatalysator gemäß Beispiel A.2	355 360 365	32,7 44,1 53,7	19,2 23,4 37,8	75,5 71,3 57,6

\* Die Restselektivität zu 100 % betrifft weitere Nebenprodukte wie Benzol, Maleinsäureanhydrid und Citraconsäureanhydrid

1) "CO<sub>x</sub>-Selektivität" entspricht dem Anteil des zu Verbrennungsprodukten (CO, CO<sub>2</sub>) umgesetzten o-Xylols

2) "C<sub>7</sub>-Selektivität" entspricht dem Anteil des zu den Wertprodukten Benzoesäure und Benzaldehyd umgesetzten o-Xylols

## Patentansprüche

1. Multimetalloxid, bestehend im Wesentlichen aus einer Verbindung der allgemeinen Formel I



- 10 a einen Wert von 0,3 bis 1,9 hat,
- Q für ein Element ausgewählt aus der Gruppe P, As, Sb und/oder Bi steht,
- 15 b einen Wert von 0,001 bis 0,3 hat,
- M ein Metall ausgewählt aus der Gruppe Li, Na, K, Rb, Cs, Tl, Mg, Ca, Sr, Ba, Cu, Zn, Cd, Pb, Cr, Au, Al, Fe, Co, Ni und/oder Mo ist,
- 20 c einen Wert von 0 bis 0,5 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist,
- 25 d eine Zahl, die sich durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in der Formel I bestimmt, bedeutet und
- e einen Wert von 0 bis 20 hat,
- 30 das in einer Kristallstruktur vorliegt, die ein Pulverröntgendiagramm ergibt, welches Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen  $d$  15,23 + 0,6, 12,16 + 0,4, 10,68 + 0,3, 3,41 + 0,04, 3,09 + 0,04, 3,02 + 0,04, 2,36 + 0,04 und 1,80 + 0,04 Å hat.
- 35 2. Multimetalloxid nach Anspruch 1, in dem
- a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat,
- 40 b einen Wert von 0,001 bis 0,1 hat,
- c einen Wert von 0 bis 0,1 hat, mit der Maßgabe, dass  $(a-c) \geq 0,1$  ist und
- 45 e einen Wert von 0 bis 5 hat.



3. Multimetalloxid nach Anspruch 1 oder 2, das eine faserförmige Kristallmorphologie mit einem mittleren Verhältnis aus Faserdurchmesser zu Faserlänge von kleiner 0,6 aufweist.
- 5 4. Multimetalloxid nach Anspruch 1 oder 2, das eine spezifische Oberfläche nach BET von 3 bis 250 m<sup>2</sup>/g hat.
5. Multimetalloxid nach Anspruch 1 der Formel
- 10  $Ag_aQ_bV_2O_d \cdot e H_2O,$
- in der
- 15 a einen Wert von 0,6 bis 0,9 hat,
- b einen Wert von 0,001 bis 0,1 hat und
- e einen Wert von 0 bis 5 hat.
- 20 6. Multimetalloxid nach Anspruch 1 oder 2, dessen Pulverröntgendiagramm die folgenden 17 Beugungsreflexe bei den Netzebenenabständen d [Å] aufweist:

25	Beugungsreflexe	d [Å]
	1	15,23 ± 0,6
	2	12,16 ± 0,4
	3	10,68 ± 0,3
30	4	5,06 ± 0,06
	5	4,37 ± 0,04
	6	3,86 ± 0,04
	7	3,41 ± 0,04
35	8	3,09 ± 0,04
	9	3,02 ± 0,04
	10	2,58 ± 0,04
	11	2,48 ± 0,04
40	12	2,42 ± 0,04
	13	2,36 ± 0,04
	14	2,04 ± 0,04
	15	1,93 ± 0,04
	16	1,80 ± 0,04
45	17	1,55 ± 0,04

7. Multimetalloxid nach Anspruch 6, dessen Beugungsreflexe 1 bis 17 die nachfolgenden ungefähren relativen Intensitäten ( $I_{rel}$  [%]) aufweisen:

5		Beugungsreflexe	$I_{rel}$ [%]
		1	16
		2	11
		3	18
10		4	11
		5	23
		6	16
		7	80
15		8	61
		9	100
		10	23
		11	24
20		12	23
		13	38
		14	26
		15	31
25		16	43
		17	36

8. Verfahren zur Herstellung von Multimetalloxiden gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer Flüssigkeit suspendiertes Vanadiumpentoxid mit einer Lösung eines Silbersalzes und Q oder einer chemischen Verbindung von Q, gegebenenfalls unter Zusatz einer Verbindung von M, erhitzt.
9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als Flüssigkeit Wasser verwendet.
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das Multimetalloxid durch Sprühtrocknen oder Abfiltrieren und Trocknen isoliert.
11. Verwendung von Multimetalloxiden gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Präkatalysatoren und Katalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen.

12. Präkatalysator für die Herstellung oder Erzeugung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, bestehend aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf schalenförmig aufgetragenen Schichten, wobei diese schalenförmige Schicht oder Schichten ein Multimetalloxid gemäß Anspruch 1 enthalten.
- 10 13. Präkatalysator nach Anspruch 12, der 30 bis 100 Gew.-% eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1, bezogen auf das Gesamtgewicht der schalenförmig aufgetragenen Schicht oder Schichten, enthält.
- 15 14. Präkatalysator nach Anspruch 12, dessen inertes, nicht-poröses Trägermaterial aus Steatit besteht.
15. Präkatalysator nach Anspruch 12, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 3 enthält.
- 20 16. Präkatalysator nach Anspruch 12, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 4 enthält.
- 25 17. Präkatalysator nach Anspruch 12, der in seiner schalenförmigen Schicht 30 bis 100 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht dieser Schicht, eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 5 enthält.
- 30 18. Schalenkatalysator für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, der unter Verwendung eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist, bestehend aus einem Katalysatorträger aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial und einer oder mehreren darauf aufgetragenen, die katalytisch aktive Masse enthaltenden, schalenförmigen Schicht oder Schichten, deren katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer oder mehrerer Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit einem Ag : V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat.
- 40 45

19. Schalenkatalysator nach Anspruch 18, der aus einem Präkatalysator gemäß Anspruch 12 hergestellt worden ist.
20. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden durch die partielle Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen in der Gasphase mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas bei erhöhter Temperatur an einem Katalysator, dessen katalytisch aktive Masse auf einem Katalysatorträger aus einem inerten, nicht-porösen Trägermaterial schalenförmig aufgebracht ist, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer oder mehrerer Silber-Vanadiumoxid-Bronzen mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat und der unter Verwendung eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist, in An- oder Abwesenheit mindestens eines von diesem verschiedenen Schalenkatalysators zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, der in seiner katalytisch aktiven Masse als wesentliche katalytisch aktive Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthält, verwendet, und bei Anwesenheit eines solchen zweiten Schalenkatalysators, diesen in einer kombinierten Katalysatorschüttung mit dem Schalenkatalysator obenstehender Zusammensetzung im Oxidationsreaktor einsetzt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man einen Schalenkatalysator, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat, verwendet, der in situ im Oxidationsreaktor aus einem Präkatalysator gemäß Anspruch 12 erzeugt worden ist.
22. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man in einer ersten zum Gaseintritt in den Oxidationsreaktor hin gelegenen Katalysatorschüttung einen Schalenkatalysator einsetzt, dessen katalytisch aktive Masse, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, 30 bis 100 Gew.-% einer Silber-Vanadiumoxid-Bronze mit einem Ag:V-Atomverhältnis von 0,15 bis 0,95 enthält und eine BET-Oberfläche von 2 bis 100 m<sup>2</sup>/g hat und der unter Verwendung eines Multimetalloxids gemäß Anspruch 1 hergestellt worden ist, und in einer oder mehreren folgenden, zum Gasaustritt aus dem Oxidationsreaktor hin gelegenen Katalysatorschüttungen einen oder mehrere Schalenkatalysatoren zur Oxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen zu Aldehy-

den, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden einsetzt, die in ihrer katalytisch aktiven Masse als wesentliche Bestandteile Vanadiumpentoxid und Anatas enthalten.

- 5 23. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatischen Kohlenwasserstoff o-Xylol oder Naphthalin oder Mischungen aus o-Xylol und Naphthalin zu Phthalsäureanhydrid oxidiert.
- 10 24. Verfahren nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß man als aromatischen Kohlenwasserstoff Toluol zu Benzaldehyd, Benzoesäure oder einem Gemisch aus Benzoesäure und Benzaldehyd oxidiert.

15

20

25

30

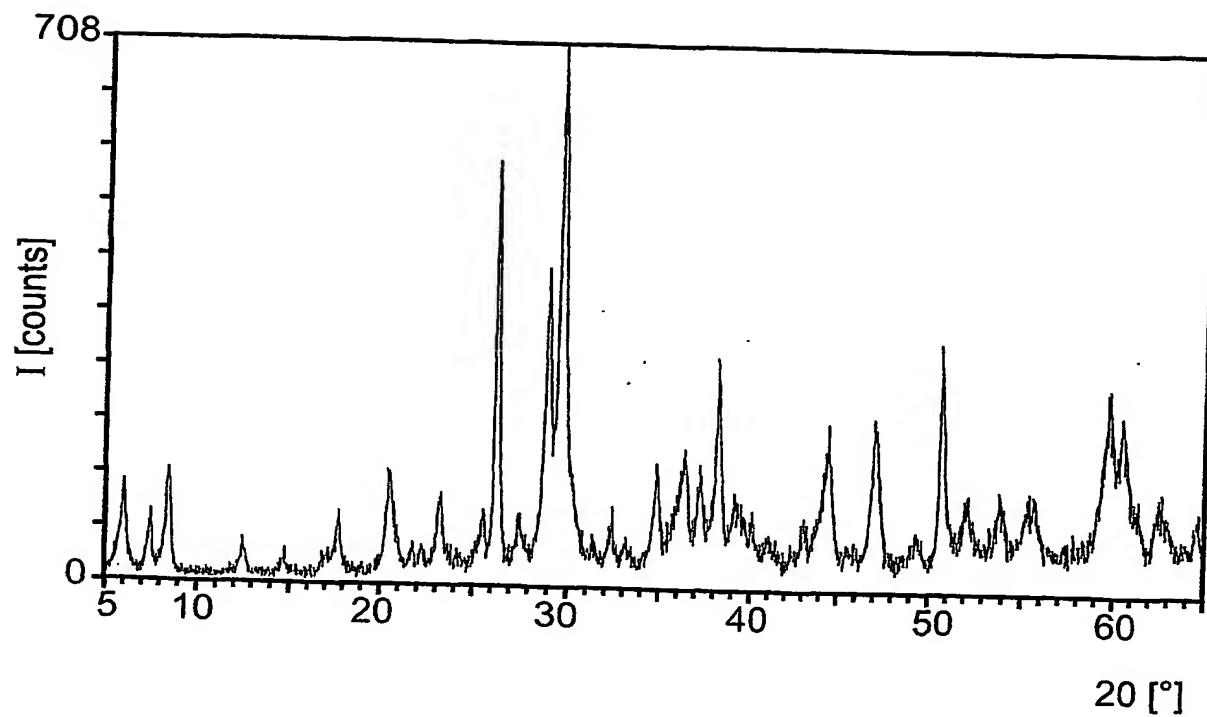
35

40

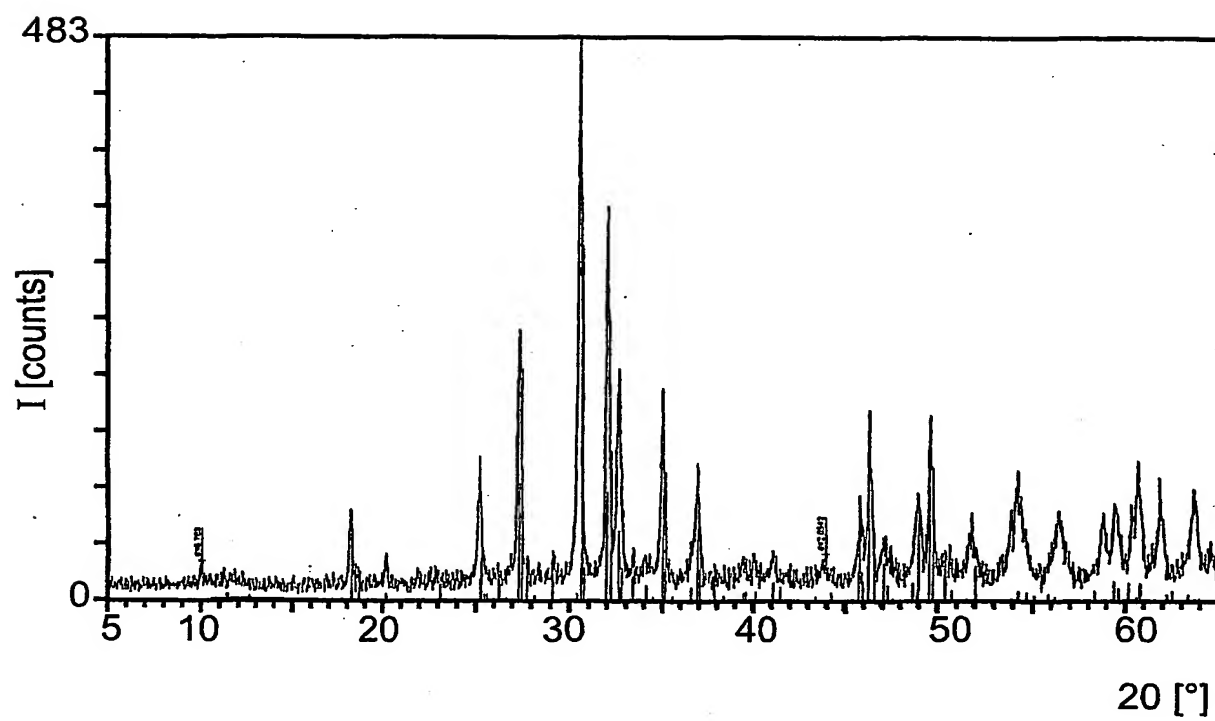
45

FIG. 1

1/2



2/2



Final Application No  
FCI/EP 01/04842

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 B01J23/68 B01J27/198 C01G31/00 C07C51/265

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 B01J C01G C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 485 876 A (MOND THEODORUS J VAN DE) 23 December 1969 (1969-12-23) example 6	1,2
Y	---	11-13, 18-24
P, Y	DE 198 51 786 A (BASF AG) 11 May 2000 (2000-05-11) claims 1-3	18-24
X	DE 197 05 326 A (BASF AG) 13 August 1998 (1998-08-13) cited in the application claim 1	18
	---	
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 September 2001

Date of mailing of the international search report

25/09/2001

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 01/04842

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 0 447 267 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18 September 1991 (1991-09-18) claim 2; table 1 page 3, line 39 - line 42	11-13
A	US 2 881 214 A (IDOL JR JAMES D ET AL) 7 April 1959 (1959-04-07)	

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

onal Application No  
PCT/EP 01/04842

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3485876	A	23-12-1969	NL 6514682 A BE 689423 A CH 510603 A DE 1295538 B ES 333273 A1 FR 1498897 A GB 1147997 A IL 26814 A SE 326169 B	16-05-1967 08-05-1967 31-07-1971 16-03-1968 10-01-1968 10-04-1969 17-06-1970 20-07-1970
DE 19851786	A	11-05-2000	DE 19851786 A1 AU 1381700 A WO 0027753 A1 NO 20012273 A	11-05-2000 29-05-2000 18-05-2000 10-07-2001
DE 19705326	A	13-08-1998	DE 19705326 A1	13-08-1998
EP 0447267	A	18-09-1991	AT 106278 T AU 641987 B2 AU 7273291 A BR 9101046 A CN 1054726 A ,B DE 69102169 D1 DE 69102169 T2 EP 0447267 A1 ES 2054441 T3 JP 1998863 C JP 4215843 A JP 7029056 B KR 9508197 B1 RU 2047351 C1 US 5169820 A	15-06-1994 07-10-1993 19-09-1991 05-11-1991 25-09-1991 07-07-1994 20-10-1994 18-09-1991 01-08-1994 08-12-1995 06-08-1992 05-04-1995 26-07-1995 10-11-1995 08-12-1992
US 2881214	A	07-04-1959	NONE	

### 3 RECHERCHENBERICHT

EP 01/04842

Formblatt PCT/ISA(210) (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP 01/04842

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Beitr. Anspruch Nr.
Y	EP 0 447 267 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 18. September 1991 (1991-09-18) Anspruch 2; Tabelle 1 Seite 3, Zeile 39 - Zeile 42 ---	11-13
A	US 2 881 214 A (IDOL JR JAMES D ET AL) 7. April 1959 (1959-04-07) -----	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung

Angaben, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/04842

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3485876	A	23-12-1969	NL 6514682 A	16-05-1967
			BE 689423 A	08-05-1967
			CH 510603 A	31-07-1971
			DE 1295538 B	
			ES 333273 A1	16-03-1968
			FR 1498897 A	10-01-1968
			GB 1147997 A	10-04-1969
			IL 26814 A	17-06-1970
			SE 326169 B	20-07-1970
DE 19851786	A	11-05-2000	DE 19851786 A1	11-05-2000
			AU 1381700 A	29-05-2000
			WO 0027753 A1	18-05-2000
			NO 20012273 A	10-07-2001
DE 19705326	A	13-08-1998	DE 19705326 A1	13-08-1998
EP 0447267	A	18-09-1991	AT 106278 T	15-06-1994
			AU 641987 B2	07-10-1993
			AU 7273291 A	19-09-1991
			BR 9101046 A	05-11-1991
			CN 1054726 A , B	25-09-1991
			DE 69102169 D1	07-07-1994
			DE 69102169 T2	20-10-1994
			EP 0447267 A1	18-09-1991
			ES 2054441 T3	01-08-1994
			JP 1998863 C	08-12-1995
			JP 4215843 A	06-08-1992
			JP 7029056 B	05-04-1995
			KR 9508197 B1	26-07-1995
			RU 2047351 C1	10-11-1995
			US 5169820 A	08-12-1992
US 2881214	A	07-04-1959	KEINE	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**